

Список літератури: 1. Ямалеев К. М. Старение металла труб в процессе эксплуатации трубопроводов. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – 64 с. 2. Nykyforchyn H. M., Student O. Z. Assessment of high-temperature hydrogen degradation of power equipment steels. // 16th European Conference of Fracture „ECF16”, Alexandroupolis, Greece, 2006. – P. 749. 3. G. Gabetta, H.M. Nykyforchyn, E. Lunarska at al. Effect of in-service degradation of trunk gas pipeline steel on its “in-bulk” properties / Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – № 1.

Надійшла до редколегії 06.04.08

УДК 541.138

В.В. ЯНИЛКИН, докт. хим. наук, ИОФХ КазНЦ РАН, Казань, Россия

ЭЛЕКТРОХИМИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В статье рассмотрены некоторые примеры макроциклических соединений и супрамолекулярных систем на их основе: комплексов с ионами металлов, донорно-акцепторных комплексов, в которых наблюдается редокс-переключаемое связывание; псевдоротаксанов, ротаксанов и катенанов, в которых электрохимический электронный перенос индуцирует молекулярное движение системообразующих частиц относительно друг друга.

In article some examples of macrocyclic compounds and on its basis forming supramolecular systems are considered: complexes with metal ions, donor-acceptor complexes, in which observe redox-switched binding; pseudo-rotaxanes, rotaxanes and catenanes, in which electrochemical electron transfer induced molecular movement of system forming particles rather each other.

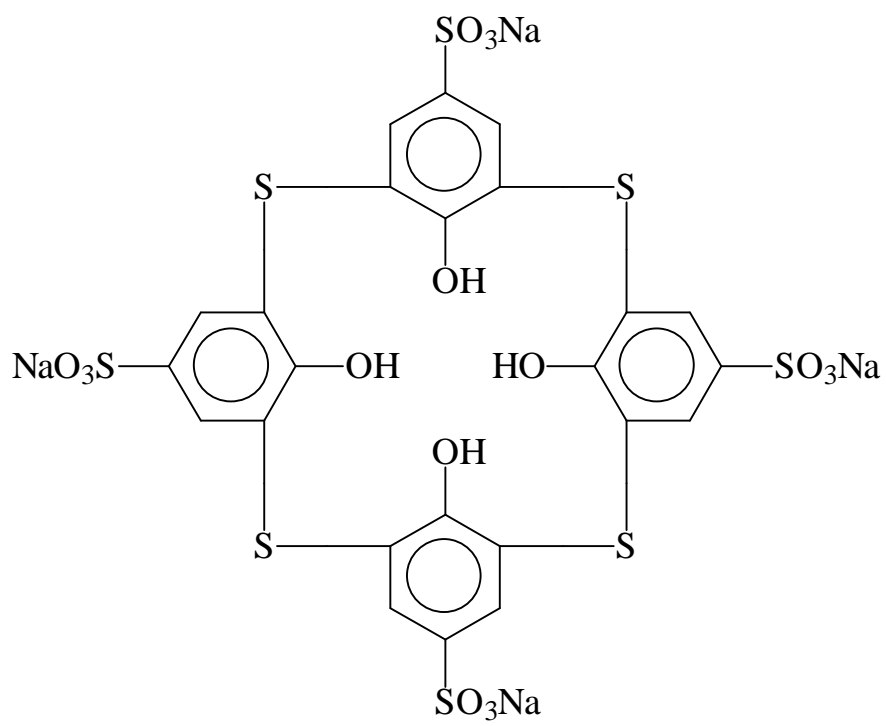
Макроциклические соединения до определенного момента представляли интерес для электрохимии в основном как лиганды в металлокомплексных соединениях. В конце 1970-х годов в химии возникла и очень быстро развилась новая область, называемая супрамолекулярной химией [1]. С этого времени, пожалуй, и начинается самостоятельный интерес непосредственно к электрохимии макроциклических соединений, составляющих основу супрамолекулярных комплексов [5]. При этом редко ставится задача электросинтеза, в основном проводятся вольтамперометрические исследования свойств. Особый интерес исследователей вызывают макроциклы, которые сами по себе или их комплексы с металлами способны обратимо акцептировать и дони-

ровать электроны. В данном сообщении рассмотрены электрохимические свойства именно таких макроциклов и сформированных на их основе супрамолекулярных систем, в которых происходит редокс-переключаемое (электропереключаемое) связывание разнообразных субстратов и электрохимически индуцированное молекулярное движение в наноразмерных молекулярных устройствах, моторах, машинах. В таких системах процессы электронного переноса (фотохимические или электрохимические) играют ключевую роль.

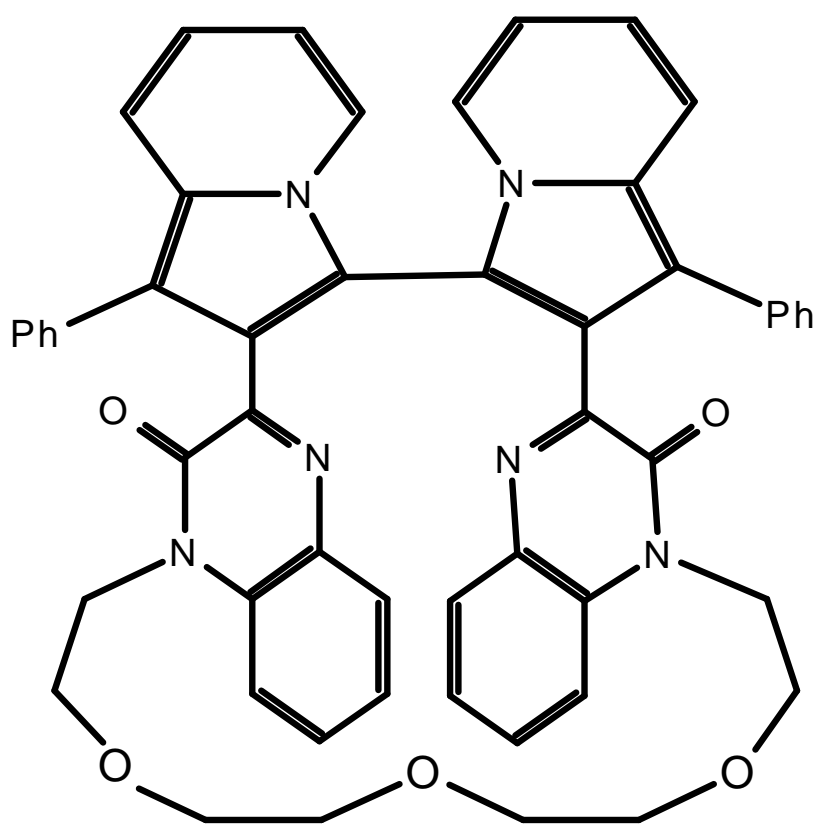
Процессы восстановления и окисления нейтральных соединений и ионов кардинально меняют их донорно-акцепторные и комплексообразующие свойства. Если соединение (ион) проявляет электронодонорные свойства, при одно- или двухэлектронном окислении оно становится электроноакцептором и наоборот, если соединение было электроноакцептором, при переносе одного или двух электронов на молекулу оно становится электронодонором. В случае ионов металлов одноэлектронные редокс-процессы могут привести еще и к изменению координационного числа. Например, для Cu(II) характерно координационное число 5 или 6, а для Cu(I) – 4. Соответственно, электронный перенос приводит к изменению энергии связывания между компонентами в донорно-акцепторных и металлокомплексах. Явления редокс-переключаемого связывания и индуцированных электронным переносом молекулярных движений в молекулярных машинах базируются на этих свойствах соединений (ионов).

В комплексах электронодонорных макроциклических соединений с ионами металлов редокс-переключение связывания достигается как восстановлением иона металла, так и окислением макроцикла. В частности, обратимое одноэлектронное восстановление иона Fe(III) до Fe(II) в его 1 : 1 комплексе с тиокаликсареном **1** (ион металла связан фенольными гидроксилами) в водной буферной среде при pH = 2.5 приводит к количественному быстрому распаду комплекса, а обратное окисление Fe(II) медленно возвращает исходное состояние комплекса [3]. А в случае макроциклического бииндолизина **2** исходный нейтральный макроцикл в ацетонитриле связывает, а продукты его одно- и двухэлектронного окисления – катион-радикал и дикатион не связывают Mg^{2+} [4].

На циклических вольтамперограммах это выражается в постоянстве потенциала второй ступени и сдвиге потенциала первой ступени окисления и сопряженного с ним пика ре-восстановления в сторону более положительных значений при увеличении концентрации ионов Mg^{2+} .



1



2N

В качестве электроноакцепторного фрагмента в донорно-акцепторных комплексах, псевдоротаксанах, ротаксанах и катенанах часто используются биспиридиновые дикатионы, координационно ненасыщенные положительно заряженные металлокомплексы, а в качестве электронодонорных групп – тетрагидрофульвален, бензидин, 1,5-диоксинафталин, диоксибензол. В донорно-акцепторных комплексах макроциклических соединений с ациклическими соединениями и псевдоротаксанах процессы электронного переноса приводят к их распаду на составляющие элементы, обратный перенос электрона возвращает исходное состояние системы. Известно три типа ротаксанов: акцепторный циклофан-донорная гантелеобразная молекула, донорный циклофан-акцепторная ось и хелатирующий циклофан-хелатирующая ось. Во всех них обратимый электронный перенос вызывает обратимое скольжение вдоль оси гантелеобразной молекулы или круговое вращение циклофана вокруг оси.

Большинство синтезированных катенанов состоит из акцепторного и донорного макроциклов. Акцепторный макроцикл как правило содержит две акцепторные биспиридиновые единицы A_1 и A_2 , соединенные спейсерами (мостиками), а донорный макроцикл представляет собой краун-эфир, включающий два донорных фрагмента D_1 и D_2 . Макроциклы в исходном катенане и продуктах электронного переноса вращаются относительно друг друга и меняется положение электрохимически активных донорных и акцепторных единиц.

В рассмотренных системах происходит обратимое электрохимически переключаемое комплексообразование или молекулярное движение (рисунок). Переключение происходит как при одноэлектронном окислении, так и при одноэлектронном восстановлении. Это свойство супрамолекулярных систем широко используется для создания наноразмерных электромеханических молекулярных моторов и машин на основе псевдоротаксанов, ротаксанов и катенанов. Электрохимический электронный перенос при этом является движущей силой молекулярного движения компонентов системы относительно друг друга. Кроме того, электрохимические потенциалы восстановления и окисления дают вполне отчетливую информацию об этом движении, т.е. могут применяться для контроля за этим движением. Для этого необходимо фиксировать две ступени восстановления или окисления и соответствующие им ступени ре-окисления или ре-восстановления.

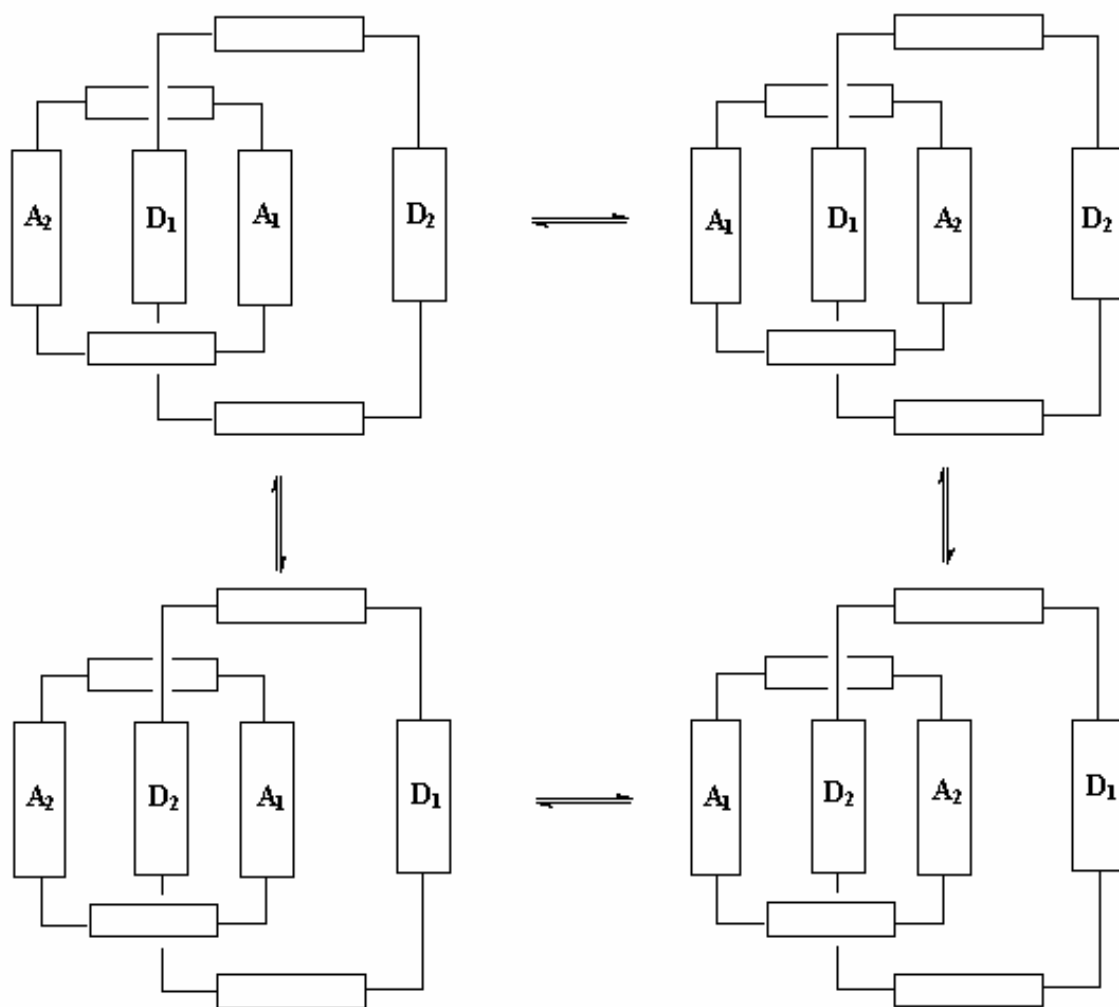


Рисунок – Схема обратимого электрохимически переключаемого комплексообразования

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант 07-03-00391).

Список литературы: 1. *Lehn J.M.* Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives. VCH. Weinheim, 1995. – 281 p. 2. *Kaifer A.E., Gomez-Kaifer M.* Supramolecular Electrochemistry. Wiley-VCH, 1999. – 256 p. 3. *Янилкин В.В., Настапова Н.В., Мамедов В.А. и др.* Электрохимия, 2007. – Т. 43, № 7. – С. 808.

Поступила в редколлегию 07.04.08.